



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 103 27 365 A1** 2005.01.13

(12)

## Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **103 27 365.4**

(22) Anmeldetag: **16.06.2003**

(43) Offenlegungstag: **13.01.2005**

(51) Int Cl.<sup>7</sup>: **B05D 7/16**

(71) Anmelder:

**AHC-Oberflächentechnik GmbH & Co. OHG, 50171 Kerpen, DE**

(74) Vertreter:

**Dunkelberg, O., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat., Pat.-Anw., 47259 Duisburg**

(72) Erfinder:

**Kurze, Peter, Prof. Dr., 52385 Nideggen, DE;  
Krüger, Ulrike, Dr., 50170 Kerpen, DE; Banerjee, Dora, 50171 Kerpen, DE**

(56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht

gezogene Druckschriften:

**DE 197 08 285 C2  
DE 198 11 790 A1  
DE 101 49 148 A1  
EP 07 66 997 A1  
EP 06 37 616 A1  
WO 03/0 44 099 A1  
WO 02/0 86 194 A2  
WO 00/56 950 A2**

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

Prüfungsantrag gemäß § 44 PatG ist gestellt.

(54) Bezeichnung: **Gegenstand aus Metall mit einer Korrosionsschutzschicht**

(57) Zusammenfassung: Gegenstand, enthaltend mindestens ein Metall oder eine Metalllegierung, dessen Oberfläche ganz oder teilweise eine Korrosionsschutzschicht aufweist, letztere erhältlich durch Aufbringen einer wässrigen Korrosionsschutzlösung, hergestellt durch Mischen einer wässrigen Sollösung, enthaltend in wässriger kolloidaler Lösung nicht oberflächenmodifizierte Nanopartikel mindestens eines Kiesel sols und/oder Metalloxidsols, mit einer wässrigen Isocyanatlösung, enthaltend mindestens eine Isocyanatverbindung mit mindestens einer blockierten NCO-Gruppe; und anschließender Vortrocknung, Trocknung, Aushärtung und/oder Vernetzung der in Schritt a) aufgetragenen Schicht; sowie dessen Verwendung.

## Beschreibung

**[0001]** Die vorliegende Erfindung betrifft einen Gegenstand, enthaltend mindestens ein Metall oder Metalllegierung, dessen Oberfläche ganz oder teilweise eine Korrosionsschutzschicht aufweist sowie dessen Verwendung.

**[0002]** Der Korrosionsschutz spielt heutzutage eine immer wichtiger werdende Rolle, insbesondere im Hinblick auf die steigenden Anforderungen der Anwender an eine noch höhere Ausfallsicherheit von mechanischen oder elektrischen Geräten unter extremen mechanischen und witterungsbedingten Einflüssen.

**[0003]** Grundsätzlich unterscheidet man zwischen dem aktiven Korrosionsschutz, bei dem die elektrochemische Grundreaktion der Korrosion als solche unterdrückt werden soll, und dem passiven Korrosionsschutz, bei dem der zu schützende Gegenstand aus Metall und das korrosive Mittel durch eine Korrosionsschutzschicht mechanisch voneinander getrennt werden.

**[0004]** Solche Korrosionsschutzschichten sind gut bekannt. Sehr oft werden Korrosionsschutzschichten durch Aufbringen eines Metalls (Verchromen, Vernickeln), einer Konversionsschicht (Chromatieren, Phosphatieren), einer Polymerschicht oder auch einer Emailleschicht erhalten.

**[0005]** Mittlerweile werden neben dem eigentlichen Korrosionsschutz auch noch weitere Anforderungen an die Korrosionsschutzschicht gestellt: So sollen diese Schichten insbesondere eine immer höhere mechanische und chemische Beständigkeit aufweisen.

**[0006]** Diese stetig wachsenden Anforderungen seitens der verarbeitenden Industrie haben dazu geführt, dass Korrosionsschutzschichten heutzutage nicht nur aus einem homogenen Material gefertigt werden, sondern dass immer mehr Hybridsysteme oder Mehrschichtsysteme zum Einsatz kommen.

**[0007]** Hybridsysteme aus einer organischen Matrix und Korrosionsschutzpigmenten sind hinlänglich bekannt. Dabei werden hinsichtlich der Korrosionsschutzpigmente drei typische Wirkungsweisen unterschieden: Zum einen werden Pigmente mit physikalischer Korrosionsschutzwirkung verwendet. Sie sind chemisch inert und werden als inaktive bzw. passive Pigmente bezeichnet, deren Wirkungsweise darin besteht, dass sie die Diffusionswege für Wasser, Sauerstoff und korrosionsfördernde Ionen erheblich verlängern und die Untergrundhaftung des Anstrichs und der Beschichtung verbessern. Ein Beispiel für ein solches passives Korrosionsschutz bewirkendes Pigment ist Eisenglimmer.

**[0008]** Eine weitere Möglichkeit besteht in der Verwendung von Pigmenten mit chemischer Korrosionsschutzwirkung, die eine bestimmte Löslichkeit zeigen und in der Lage sind, bestimmte pH-Werte in der Beschichtung zu stabilisieren. Solche Pigmente werden als aktiv bezeichnet. Ihre Wirkungsweise basiert auf Wechselwirkungen im Grenzflächenbereich zwischen Pigment und Untergrund, Pigment und Bindemittel sowie Pigment und eingedrungenen Fremdionen. Dabei können sich Redoxreaktionen abspielen, so dass neue schützende Verbindungen entstehen können. Durch Seifenbildung mit dem Bindemittel bzw. Neutralisation der sauren Abbauprodukte bleibt in der Beschichtung ein bestimmter pH-Wert weitgehend eingestellt. Es werden die korrosionsaktiven Ionen eliminiert. Als Beispiel ist hier Zinkoxid zu nennen.

**[0009]** Des weiteren sind noch Pigmente mit elektrochemischer Korrosionsschutzwirkung zu nennen, die passivierend auf die zu schützenden Metalloberflächen wirken. Diese Korrosionsschutzpigmente werden danach beurteilt, ob sie im "anodischen Bereich" oder im "kathodischen Bereich" wirksam sind. Pigmente, die die Auflösung des Metalls durch Schutzschichtenbildung verhindern, werden als im anodischen Bereich wirksam bezeichnet. Pigmente, die aufgrund ihres hohen Oxidationspotentials die Korrosion unterbinden, werden als im kathodischen Bereich wirksam bezeichnet. Beispiele für im anodischen Bereich wirksame Pigmente sind Phosphate, für im kathodischen Bereich wirksame Pigmente sind es Chromate.

## Stand der Technik

**[0010]** Bekannt sind auch Korrosionsschutzpigmente aus Kombinationen von Phosphaten mit Boraten oder Silikaten (Ruf, J.: Anorganischer Metallschutz, Vincentz-Verlag, Hannover, 1993, insbesondere Seiten 248 bis 289).

**[0011]** Besonders problematisch im Hinblick auf einen effektiven Korrosionsschutz sind Gegenstände, die aus Magnesium oder dessen Legierungen sowie aus Zinkdruckguß bestehen.

**[0012]** Bei Magnesium und seinen Legierungen, welches aufgrund seines geringen spezifischen Gewichts häufig in der Automobil-, Luft- und Raumfahrt-industrie verwendet wird, ist die Korrosion auf verschiedene Besonderheiten zurückzuführen.

**[0013]** So wird Magnesium oft als „unedelstes Gebrauchsmetall“ bezeichnet, was auf seine hohe Reaktivität mit Wasser deutet. Darüber hinaus ist, besonders häufig bei Mischbauweise mit Stahl, Aluminium etc., eine galvanische Korrosion zu beobachten, die auf durch Verunreinigungen von Eisen, Nickel oder Kupfer hervorgerufene Lokalelemente zurück-

zuführen ist. Des weiteren verfügen Oberflächen aus Magnesium oder dessen Legierungen über keine ausreichende Selbstpassivierung (wie beispielsweise bei Aluminium) sondern bilden lediglich eine mechanisch instabile Oxid/Hydroxid-Schicht. Besonders oft verwendete, aber leider auch besonders korrosionsanfällige Magnesiumlegierung sind die Typen Mg AZ 91 (Druckgusslegierung) und Mg AZ 31 (Knetlegierung).

**[0014]** Beim Zinkdruckguß bildet sich unter korrosiven Bedingungen der sogenannte „Weißrost“, der aus einem Gemisch von Zinkoxiden und -hydroxiden besteht.

**[0015]** Besonders problematisch und anfällig sind Zinkdruckgusslegierungen, insbesondere ZK 410, gegenüber salzhaltigen Medien. Daher ist die Korrosion von Zinkdruckgussteilen ein besonders großes Problem in der Automobilindustrie.

**[0016]** Eine Möglichkeit zum Korrosionsschutz ist zum Beispiel die Chromatierung von Gegenständen aus Magnesium oder seinen Legierungen. Die entsprechenden Verfahren werden insbesondere in den MIL-Spezifikationen M3171 Typ I bis Typ III beschrieben. Dabei werden zur Passivierung Chromsäure oder deren Salze eingesetzt. Auch die Verwendung von Natriumdichromat in Kombination mit Kaliumpermanganat ist beschrieben (Dow Chemical Treatment, No. 22). Die chemische Passivierung mittels Chrom(VI)-haltiger wäßriger Passivierungselektrolyte ist einfach durchzuführen. Diese hat aber den gravierenden Nachteil, dass die chromathaltigen Stoffe, die auch in den gebildeten Konversionsschichten enthalten sind, kanzerogen sind.

**[0017]** Darüber hinaus ist auch das Phosphatieren von Gegenständen aus Magnesium oder seinen Legierungen bekannt (vgl. Dow Chemical Treatment No. 18).

**[0018]** Allerdings ist der Korrosionsschutz im Vergleich zu einer chromatierten Schicht wesentlich geringer.

**[0019]** Ein in jüngster Vergangenheit industriell häufig angewendetes Verfahren zur Erzeugung eines chromatfreien Korrosionsschutzes auf Magnesiumgegenständen ist in der WO 00/56950 beschrieben.

**[0020]** Dabei wird eine Konversionsschicht durch Passivierung des Gegenstands mittels eines wässrigen Passivierungselektrolyten erzeugt, wobei der wässrige Passivierungselektrolyt Kaliumpermanganat und mindestens ein Alkali- oder Ammoniumsalz eines Anions aus der Gruppe von Vanadat, Molybdat und Wolframat enthält.

**[0021]** Wenngleich diese Konversionsschicht bei

Gegenständen aus Magnesium bzw. Magnesiumlegierung einen ausgezeichneten Korrosionsschutz verleiht, sind diese Ergebnisse nicht auf Gegenstände aus Zinkdruckguß zu übertragen, da gemäß diesem Verfahren überhaupt keine Konversionsschichten auf Zinkdruckguß erhalten werden können. Aufwendige Untersuchungen haben gezeigt, dass die gebildete Schicht ausschließlich aus den Oxiden und Hydroxiden der Legierungsmetalle Zink, Kupfer und Aluminium besteht, und nicht Elemente des verwendeten Elektrolyts aufweist.

**[0022]** Unter dem Begriff „Konversionsschicht“ wird hier und im folgenden eine Schicht verstanden, die nicht durch Auftrag auf eine Oberfläche, sondern durch chemische Umwandlung (Konversion) der metallischen Oberfläche und verschiedenen Bestandteilen des wäßrigen Passivierungselektrolyten gebildet wird (vgl. H. Simon, M. Thoma „Angewandte Oberflächentechnik für metallische Werkstoffe“, Carl Hanser Verlag, München (1985) S. 4).

**[0023]** Ferner ist bekannt, im wesentlichen nanoskalige Teilchen in eine organische, anorganische oder organisch/anorganische Matrix einzubinden. Auf diese Weise können spezielle Eigenschaftskombinationen – wie zum Beispiel Transparenz und Verschleißfestigkeit bei Beschichtungen – durch den Einsatz von Nanopartikeln erzielt werden.

**[0024]** Es ist nicht bekannt, nanoskalige Teilchen zur Verbesserung des Korrosionsschutzes in Hybridsystemen bei der Oberflächenbeschichtung von Metallen einzusetzen.

**[0025]** Ein wesentliches Problem bei der Verwendung nanoskaliger Teilchen ist, dass diese durch Aneinanderlagerung der Primärpartikel nicht als diskrete Teilchen, sondern überwiegend als Agglomerate vorliegen. Derartige Agglomerate können Durchmesser von mehreren tausend Nanometern erreichen, so dass die erwünschten, mit der nanoskaligen Natur der Teilchen verknüpften Eigenschaften nicht erzielbar sind.

**[0026]** Daher hat es in der Vergangenheit nicht an Vorschlägen gefehlt, die Agglomeration nanoskaliger Teilchen durch zum Teil recht aufwendige Herstellungsverfahren zu verhindern, um so zu dem gewünschten Eigenschaftsprofil der Hybridsysteme zu gelangen.

**[0027]** Allerdings ist es bis heute unbekannt, ausgehend von verfügbaren agglomerathaltigen nanoskaligen Pulvern mit vertretbarem Aufwand agglomeratfreie Pulver oder Pulver-Zubereitungen zu erzeugen.

**[0028]** Aus der EP 0 637 616 A1 ist bekannt, durch Vermahlen trockener nanoskaliger Materialien eine Deagglomeration der Teilchen herbeizuführen. Die

Agglomerate können so in ihrer Größe auf ein Sechstel reduziert werden.

**[0029]** Nachteile sind jedoch die geringe Raum/Zeit-Ausbeute sowie die nicht zu vermeidende Kontamination durch Abrieb aus dem mitverwendeten Mahlhilfsmittel.

**[0030]** Als alternative Herstellprozesse sind verschiedene Verfahren entwickelt worden, in denen ausgehend von niedermolekularen diskreten oder als z. B. Solen vorliegenden Synthesebausteinen über einen kontrollierten Wachstumsprozeß Zubereitungen mit zumindest weitgehend agglomeratfreien nanoskaligen Partikeln oder Kompositen hergestellt werden können.

**[0031]** So können im Sol-Gel-Prozeß ausgehend von Metallalkoxiden durch gesteuerten Molekulargewichtsaufbau Teilchen erzeugt werden, deren mittlerer Durchmesser unter 50 nm liegt. Solche Systeme finden beispielsweise als Beschichtungsmittel oder Werkstoff-Vorläufer Verwendung (z.B. The Polymeric Materials Encyclopedia 1221 Vol 6, 4782–4792).

**[0032]** Durch hohen technischen Aufwand, der in der Regel mit solchen Herstellprozessen verbunden ist, sind die so erhältlichen Produkte nur sehr begrenzt einsetzbar. Auch sind derartige Verfahren nur auf eine begrenzte Auswahl von chemisch unterschiedlichen Produktklassen anwendbar.

**[0033]** Nanoskalige Metalloxiidsole sind ebenfalls bekannt. Hier und im folgenden werden unter dieser Definition 30 bis 50%ige kolloidale Lösungen von Metalloxiden (Si, Al, Ti, Zr, Ta, Sn, Zn) in wässrigen oder organischen Medien mit mittleren Teilchengrößen von 4 bis rund 60 nm verstanden. Durch elektrische und/oder sterische Stabilisierung der Partikeloberflächen gelingt es solche Metalloxiidsole an eine Agglomeration zu hindern. Besonders hervorzuheben sind wässrige Kieselsole, die beispielsweise durch Ionenaustauschverfahren aus alkalischen Lösungen hergestellt werden können (z.B. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5. Auflage, Band A23, VCH-Verlag, Weinheim, 1993, S. 614–629). Solche Produkte sind im Handel beispielsweise unter Markennamen wie Levasil® (Fa. Bayer AG) oder Klebosol® (Fa. Clariant) erhältlich. Diese nanoskaligen Metalloxiidsole bestehen aus einer kolloidalen Lösung nicht oberflächenmodifizierter Nanopartikel.

**[0034]** Unter der Bezeichnung „nicht oberflächenmodifiziert“ wird verstanden, dass die Oberfläche nicht durch Inkontaktbringen mit reaktiven Verbindungen hydrophobiert wird (beispielsweise durch gegenüber Si-OH reaktiven Verbindungen wie Octamethylcyclotetrasiloxan, Octyltrimethoxysilan, Hexamethyldisilazan oder Dimethyldimethoxysilan). Beispiele für oberflächenmodifizierte Produkte sind Aerosil® R

102, R 202, R 805, R 812, R 962 oder R 974 von der Fa. Degussa.

**[0035]** In der EP-A 766 997 wird ein Verfahren zur Herstellung von feinteiligen Feststoffdispersionen beschrieben. Nach diesem Verfahren wird es ermöglicht, eine Zerkleinerung von suspendierten Feststoffteilchen zu erreichen. Eine Deagglomeration von primär nanoskaligen Teilchen und deren Verwendung in Lackbindemitteln wurde hier nicht in Betracht gezogen. Das Verfahren ist als Düsendispersgiervorgang im Prinzip bekannt und wird für andere Zwecke wie z. B. zur Feinverteilung von nicht mischbaren flüssigen Phasen, wie Wasser in Öl, bereits industriell genutzt. Die Herstellung von verbesserten 2-komponentigen wässrigen Lackemulsionen mittels feinteiligerer Emulgierung kann z. B. nach dem Verfahren der EP-A 685 544 erfolgen.

**[0036]** So beschreibt die DE 198 11 790 A1 nanopartikelhaltige transparente Lackbindemittel, die bezogen auf den Lackfestkörper 0,5 bis 25 Gew.-% von als Feststoff einarbeitbare, primär nanoskalige Teilchen enthalten, hergestellt durch Düsenstrahldispersierung der nanoskaligen Teilchen im Bindemittel.

**[0037]** Die DE 198 11 790 A1 führt allerdings an, dass ein besonderer Nachteil von dispers gelösten Nanopartikeln wie etwa Kieselolen oder anderen Metalloxiidolen in der starken Tendenz zur Agglomeration liege, so dass ein homogenes Einbringen in eine fremde Matrix wie etwa eine Lackformulierung nicht ohne weiteres möglich ist. Als Ausweg wird vorgeschlagen, ein homogenes Einarbeiten in eine Lackformulierung durch Modifizierung der Oberfläche der Teilchen und Anpassung des Lösungsmittels zu ermöglichen, wie es beispielsweise in der EP 0 768 351 A1 offenbart ist. Allerdings ist dieses Verfahren technisch sehr aufwendig und nur begrenzt einsetzbar.

**[0038]** Die resultierenden Schichten sind durch den Zusatz der nanoskaligen Teilchen kratzbeständiger, ein Einfluß auf die Korrosionsbeständigkeit wird nicht erreicht.

#### Aufgabenstellung

**[0039]** Aufgabe der Erfindung ist die Bereitstellung eines Gegenstands aus einem Metall oder einer Metalllegierung mit einem wirksamen und chromatfreien Korrosionsschutz, der auf Gegenstände aus Aluminium, Magnesium, Stahl und Zinkdruckgusslegierungen anwendbar ist. Die Korrosionsschutzwirkung einer solchen Konversionsschicht sollte darüber hinaus nicht schlechter sein, als die der bekannten, chromatierten Gegenstände aus Magnesium oder seinen Legierungen bzw. der bekannten Gegenstände aus Zinkdruckguß.

**[0040]** Dieser Korrosionsschutz soll in dünnen Schichten mit einer Dicke von weniger als 10 µm wirksam sein und die Konturen des Gegenstandes nicht verfälschen.

**[0041]** Die Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst durch einen Gegenstand, enthaltend mindestens ein Metall oder Metalllegierung, dessen Oberfläche ganz oder teilweise eine Korrosionsschutzschicht aufweist, letztere erhältlich durch

- a) Aufbringen einer wässrigen Korrosionsschutzlösung, hergestellt durch Mischen einer wässrigen Solllösung, enthaltend in wässriger kolloidaler Lösung nicht oberflächenmodifizierte Nanopartikel mindestens eines Kiesel sols und/oder Metalloxid sols, mit einer wässrigen Isocyanatlösung, enthaltend mindestens eine Isocyanatverbindung mit mindestens einer blockierten NCO-Gruppe; und
- b) anschließender Vortrocknung, Trocknung, Aushärtung und/oder Vernetzung der in Schritt a) aufgetragenen Schicht.

**[0042]** Die zuvor beschriebene Aufgabe wird gleichermaßen gelöst durch einen Gegenstand, enthaltend mindestens ein Metall oder Metalllegierung, dessen Oberfläche ganz oder teilweise

- i. eine Korrosionsschutzschicht, diese erhältlich durch
  - a) Aufbringen einer wässrigen Korrosionsschutzlösung, hergestellt durch Mischen einer wässrigen Solllösung, enthaltend in wässriger kolloidaler Lösung nicht oberflächenmodifizierte Nanopartikel mindestens eines Kiesel sols und/oder Metalloxid sols, mit einer wässrigen Isocyanatlösung, enthaltend mindestens eine Isocyanatverbindung mit mindestens einer blockierten NCO-Gruppe; und
  - b) anschließender Vortrocknung, Trocknung, Aushärtung und/oder Vernetzung der in Schritt a) aufgetragenen Schicht;
- ii. und mindestens eine, auf der Korrosionsschutzschicht befindliche metallische oder nichtmetallische Schicht

aufweist.

**[0043]** Entsprechend der vorliegenden Erfindung können erstmals Gegenstände erhalten werden, die industriell weit verbreitet und besonders korrosionsbeständig sind. Gleichzeitig sind die erfindungsgemäßen Gegenstände mechanisch hoch belastbar und erfüllen den Salzprüf test nach DIN 50 021.

**[0044]** Darüber hinaus ist eine wesentliche Besonderheit der erfindungsgemäßen Schicht, dass nur sehr dünne Schichtdicken der Korrosionsschutzschicht notwendig sind, um die genannten Anforderungen zu erfüllen. Sind beispielsweise für den passiven Korrosionsschutz besonders anfälliger Magnesiumlegierung gemäß dem Stand der Technik immer noch Schichtdicken von mindestens 30 µm notwen-

dig, so wird mit der erfindungsgemäßen Korrosionsschutzschicht ein besserer Korrosionsschutz bereits mit einer Schichtdicke der Korrosionsschutzschicht von unter 5 µm erreicht.

**[0045]** Die zuvor beschriebene Aufgabe wird genauso gelöst durch einen Gegenstand, enthaltend mindestens ein Metall oder Metalllegierung, dessen Oberfläche ganz oder teilweise

- i. eine Korrosionsschutzschicht, diese erhältlich durch
  - a) Aufbringen einer wässrigen Korrosionsschutzlösung, hergestellt durch Mischen einer wässrigen Solllösung, enthaltend in wässriger kolloidaler Lösung nicht oberflächenmodifizierte Nanopartikel mindestens eines Kiesel sols und/oder Metalloxid sols, mit einer wässrigen Isocyanatlösung, enthaltend mindestens eine Isocyanatverbindung mit mindestens einer blockierten NCO-Gruppe; und
  - b) anschließender Vortrocknung, Trocknung, Aushärtung und/oder Vernetzung der in Schritt a) aufgetragenen Schicht;
- ii. und mindestens eine, zwischen dem Metall oder der Metalllegierung und der Korrosionsschutzschicht befindliche metallische oder nichtmetallische Schicht

aufweist.

**[0046]** Diese Ausführungsform betrifft solche Gegenstände, bei denen die zwischen dem Metall oder der Metalllegierung und der Korrosionsschutzschicht befindliche metallische oder nichtmetallische Schicht alleine weder den Korrosionsschutz, noch die mechanische Beständigkeit erreicht.

**[0047]** Ein solcher Gegenstand bietet neben den zuvor genannten Vorteilen erstmals die Möglichkeit, auf Aluminium völlig UV-beständige, tiefschwarze und abriebbeständige Schichten herzustellen. UV-beständige und tiefschwarze Schichten sind zwar bekannt und werden beispielsweise unter Verwendung antimonhaltiger Elektrolyte hergestellt, wie sie beispielsweise unter der Bezeichnung „Black Magic® RT-A3“ von der Firma Hubbard-Hall vertrieben werden. Der gravierende Nachteil, dass diese schwarzen Schichten mit einem weichen Tuch einfach abgewischt werden können, wird durch diese erfindungsgemäßen Mehrschichtaufbau völlig behoben. Durch Vorbehandlung eines Gegenstands aus Aluminium (beispielsweise einem optischen Bauteil für Beamer) mit den antimonhaltigen Lösungen des Standes der Technik, eine kurze Zwischentrocknung, Behandlung mit der zuvor beschriebenen Korrosionsschutzlösung und anschließender Trocknung bei 120 °C für 30 Minuten wird ein Gegenstand erhalten, der sowohl den mechanischen Beanspruchungen als auch die von der Industrie geforderte UV-Beständigkeit erfüllt.

**[0048]** Bei der auf der Korrosionsschutzschicht be-

findlichen metallischen Schicht handelt es sich gemäß einer besonders bevorzugten Ausführungsform um eine außenstromlos abgeschiedene Schicht eines Metalls, insbesondere von Kupfer, Nickel und/oder Zinn, oder seiner Legierungen.

**[0049]** Solche auf der nichtmetallischen Korrosionsschutzschicht abgeschiedenen Metallschichten sind besonders gut nach dem in der deutschen Patentanmeldung DE 103 17 795 A1 und DE 103 17 196 A1 beschriebenen Verfahren herstellbar.

**[0050]** Die auf der Korrosionsschutzschicht befindliche nichtmetallische Schicht ist vorteilhafterweise erhältlich durch Filmbildung und/oder Vernetzung einer Lösung oder Dispersion, die mindestens ein Polymer enthält.

**[0051]** Gemäß einer besonders bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist das Metall ein sperrschichtbildendes Metall, insbesondere ein Leichtmetall aus der Gruppe von Aluminium, Magnesium und Titan.

**[0052]** Je nach Einsatzgebiet des erfindungsgemäßen Gegenstands ist dieser aus einer Metalllegierung, die mindestens ein sperrschichtbildendes Metall enthält. Insbesondere handelt es sich dabei um ein Leichtmetall aus der Gruppe von Aluminium, Magnesium und Titan, und ganz besonders bevorzugt um eine Knet-, Guß- oder Druckgusslegierung aus Magnesium oder Aluminium.

**[0053]** Besonders gut einsetzbare Magnesiumlegierungen sind AZ91, AZ81, AZ61, AM60, AM50, AM20, AS41, AS21, AE42, QE22, ZE41, ZK61 und AZ31, AZ60, ZK30, ZK60, WE43 und WE54 (Bezeichnungen nach ASTM).

**[0054]** Es ist entsprechend einer weiteren erfindungsgemäßen Ausführungsform auch möglich, dass sich zwischen dem Metall bzw. der Metalllegierung und der Korrosionsschutzschicht eine Sperrschicht befindet, die mindestens ein Oxid des Metalls enthält.

**[0055]** Diese Sperrschicht kann erhältlich sein durch ein außenstromloses, elektrolytisches und/oder plasmachemisches Verfahren.

**[0056]** Diese Sperrschicht weist kanalartige Poren auf, die zu einer nochmals verbesserten Haftung der Korrosionsschutzschicht auf dem Metall führen.

**[0057]** Gemäß einer besonders bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist das Metall ausgewählt ist aus der Gruppe von Eisen, Zink, Zinn, Kupfer und Silber.

**[0058]** Entsprechend einer ebenfalls besonders be-

vorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist die Metalllegierung ausgewählt aus der Gruppe von Stahllegierungen und Zink-Druckgusslegierungen. Als Stahllegierungen sind besonders kaltgewalzte Stähle zu nennen, beispielsweise SAE 1010. Als Zinkdruckgusslegierung ist besonders ZK 410 zu nennen.

**[0059]** Es ist aber auch möglich, dass sich zwischen dem Metall (oder der Metalllegierung) und der Korrosionsschutzschicht eine zusätzlich Zwischenschicht befindet, die mindestens ein Oxid und/oder Phosphat des Metalls enthält.

**[0060]** Auf diese Weise können bereits mit einem kommerziell weit verbreiteten Korrosionsschutz vorbehandelte metallische Werkstücke durch Aufbringen der Korrosionsschutzlösung behandelt werden, ohne dass die handelsübliche Korrosionsschutzschicht entfernt werden muss.

**[0061]** Darüber hinaus können bekannte Korrosionsschutzschichten, die sich direkt auf dem Metall befinden, gemäß dieser Ausführungsform einen synergistischen Effekt hervorrufen: Beispielsweise zeigt ein Gegenstand aus Magnesium, dessen metallische Oberfläche mit einer in der WO 00/56950 beschriebenen Konversionsschutzschicht versehen ist, nach der Behandlung mit der zuvor beschriebenen Korrosionsschutzlösung der vorliegenden Erfindung, gefolgt von Vortrocknung, Trocknung, Aushärtung und/oder Vernetzung der aufgetragenen Korrosionsschutzschicht beste Ergebnisse, die ohne oder nur mit einer Konversionsschicht gemäß der WO 00/56950 nicht erreicht werden könnten.

**[0062]** Diese Zwischenschicht kann erhältlich sein durch ein elektrolytisches und/oder außenstromloses Verfahren.

**[0063]** Als elektrolytische Verfahren und als außenstromlose Verfahren eignen sich besonders solche, bei denen mit chromsäurehaltigen Elektrolyten gearbeitet wird.

**[0064]** Gemäß einer besonders bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung weist die Isocyanatverbindung keine selbstvernetzenden Eigenschaften aufweist, d.h. die Isocyanatverbindung ist nicht selbstvernetzend.

**[0065]** Unter dem Begriff „selbstvernetzend“ werden hier und im folgenden solche Isocyanatverbindungen verstanden, die selber noch weitere, gegenüber den eigenen Isocyanatresten reaktive Gruppen (wie z.B. Hydroxylgruppen) aufweisen, und die unter Bildung intramolekularer Polymernetzwerke ohne Anwesenheit weiterer Komponenten reagieren.

**[0066]** Im Gegensatz dazu unterscheidet man Iso-

cyanatverbindung mit vernetzenden Eigenschaften: Hierbei handelt es sich um solche Verbindungen, die mit einer zusätzlichen, gegenüber Isocyanatresten reaktive Gruppen aufweisenden Komponente (auch unter dem Begriff „Bindemittel“ bekannt), unter Bildung intermolekularer Polymernetzwerke reagiert.

**[0067]** Solche Ausführungsformen stellen sicher, dass die hergestellte Korrosionsschutzlösung eine extrem hohe Verarbeitungszeit (Topfzeit) aufweist. So können mit der Korrosionsschutzlösung entsprechend der Erfindung Topfzeiten von mehr als sechs Monaten (bei Raumtemperatur) erzielt werden. Neben diesem Vorteil wird des weiteren sichergestellt, dass sich keine vernetzten Teilchen in der Isocyanatlösung (und damit in der Korrosionsschutzlösung) in einer solchen Menge bilden können, dass die Haftung zwischen Metall, Sperrschicht oder Zwischenschicht und der Korrosionsschutzschicht beeinträchtigt wird.

**[0068]** Insbesondere bei Gegenständen aus sperrschichtbildenden Metallen hat die Anwesenheit von vernetzten Teilchen mit Isocyanatfunktion eine sehr negativen Einfluß auf die Haftungseigenschaften der resultierenden Korrosionsschutzschicht.

**[0069]** Besonders vorteilhaft ist es, wenn die Isocyanatlösung neben der Isocyanatverbindung keine weiteren filmbildenden und/oder vernetzungsfähigen Verbindungen enthält.

**[0070]** Hierdurch wird effektiv verhindert, dass vernetzte Teilchen, insbesondere nach längerem Stehenlassen der Korrosionsschutzlösung, gebildet werden.

**[0071]** Ganz besonders bevorzugt handelt es sich bei der Isocyanatlösung um eine wasserverdünnbare Polyurethandispersion, insbesondere mit einem Äquivalentgewicht zwischen 900 und 1.200 und einem theoretisch berechneten Gehalt an blockierten NCO-Gruppen zwischen 3 und 8%.

**[0072]** Solche Isocyanatlösungen sind beispielsweise unter dem Handelsnamen Bayhydur® BL 5140 (Fa. Bayer AG) als Härterkomponente in der Lackindustrie verbreitet.

**[0073]** Vorteilhafterweise hat die Isocyanatlösung einen pH-Wert zwischen 8 und 10.

**[0074]** In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung weist die Isocyanatlösung einen nichtflüchtigen Anteil nach DIN EN ISO 3251 (1 g/1 h 105°C) zwischen 15 und 25% auf. Hierdurch wird erreicht, dass die durch Mischen der Lösung und Isocyanatlösung erhältliche Korrosionsschutzlösung durch einfache Auftragsverfahren, wie z.B. Tauchen oder Spritzen) auf die zu schützende

Oberfläche aufgebracht werden kann, wobei die resultierende Korrosionsschutzschicht – neben den zuvor beschriebenen Vorteilen – sehr gleichmäßig ausgebildet ist, unabhängig von der Geometrie des Gegenstands.

**[0075]** In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung weist die Isocyanatverbindung keine freien NCO-Gruppen auf.

**[0076]** Durch Wahl einer entsprechenden Ausgangsverbindung wird auf sehr einfache Weise sichergestellt, dass es zu keiner Bildung von selbstvernetzten oder selbstvernetzenden Teilchen (auch unter dem Namen „Mikrogele“ oder „Mikroteilchen“ bekannt) kommt.

**[0077]** Gemäß einer ebenfalls bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthält die Sollösung und/oder die Isocyanatlösung zusätzlich nichtmetallische Partikel, insbesondere mit einer Größe von weniger als 100 nm.

**[0078]** Diese Ausführungsform betrifft insbesondere solche Korrosionsschutzschichten, die neben dem Korrosionsschutz noch ein weiteres Anwendungsspektrum erfüllen müssen.

**[0079]** Die nichtmetallischen Partikel können eine Härte von mehr als 1.500 HV aufweisen und ausgewählt sein aus der Gruppe von Siliziumcarbid, Korund, Diamant und Tetraborcarbid.

**[0080]** Solche nichtmetallischen Partikel werden immer dann auszuwählen sein, wenn die erfindungsgemäße Korrosionsschutzschicht hohen mechanischen Beanspruchungen wie z.B. Abrieb, ausgesetzt sind.

**[0081]** Die nichtmetallischen Partikel können aber auch reibungsvermindernde Eigenschaften aufweisen und ausgewählt sein aus der Gruppe der Fluorpolymere und von Polytetrafluorethylen, PFA, Molybdänsulfid, kubisches Bornitrid und Zinnsulfid.

**[0082]** In diesem Falle verleihen die nichtmetallischen Partikel der erfindungsgemäßen Korrosionsschutzschicht Selbstschmiereigenschaften, die einem frühzeitigem mechanischen Verschleiß des erfindungsgemäßen Gegenstands entgegenwirken.

**[0083]** Die nichtmetallischen Partikel können ebenso eine photokatalytische Aktivität aufweisen und insbesondere aus Anatas sein. Bei Anatas handelt es sich um eine tetragonal holoedrische Modifikation von Titandioxid.

**[0084]** In diesem Falle wird eine Korrosionsschutzschicht erhalten, die darüber hinaus auch noch desodorierende Eigenschaften hat. Anwendungsgebiete für solche Gegenstände sind insbesondere Küchen-



geräte und medizinische Geräte.

**[0085]** Die Sollösung und/oder die Isocyanatlösung können aber erfindungsgemäß auch zusätzlich noch metallische Partikel enthalten.

**[0086]** Diese metallischen Partikel sind in einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung nicht aus Leichtmetall oder einer Leichtmetalllegierung, haben insbesondere eine Größe zwischen 0,5 und 1 µm und sind besonders bevorzugt aus Kupfer und/oder Silber.

**[0087]** Im Gegensatz zu der bisher herrschenden Meinung, demnach der Zusatz von Kupferteilchen die Bildung von Lokalelementen und damit die Korrosion fördert, führt die Anwesenheit dieser metallischen Partikel im vorliegenden Fall dazu, dass der Korrosionsschutz nochmals verbessert wird, insbesondere bei Gegenständen aus Magnesium.

**[0088]** Es ist aber auch möglich, dass die Sollösung und/oder die Isocyanatlösung einen pH-Wert von mehr als 8 aufweist und dass die metallischen Partikel aus einem Leichtmetall oder einer Leichtmetalllegierung sind, insbesondere eine Größe zwischen 0,5 und 10 µm aufweisen und besonders bevorzugt Magnesium und/oder Aluminium enthalten. Im Falle von Aluminiumpartikel sollte der pH-Wert nicht mehr als 9 betragen.

**[0089]** Auch hier wird der Korrosionsschutz durch diese Leichtmetallteilchen nochmals verbessert. Besonders bei Gegenständen aus Stahl ist dieser Vorteil zu beobachten.

**[0090]** Gemäß einer ebenfalls bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthält die Sollösung und/oder die Isocyanatlösung zusätzlich einen wasserlöslichen Farbstoff.

**[0091]** Ein besonders im Sinne der vorliegenden Erfindung zu verwendender wasserlöslicher Farbstoff ist ein Metallkomplex-Farbstoff, wie er beispielsweise unter der Handelsbezeichnung Neozapon® von der Fa. BASF, Orasol® von der Fa. Ciba-Geigy, Savinyl® von der Fa. Sandoz oder Lampronol® von der Fa. ICI vertrieben wird.

**[0092]** In einer weiteren, bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthält die Sollösung und/oder die Isocyanatlösung zusätzlich ein Korrosionsschutzpigment, insbesondere mit physikalischer Korrosionsschutzwirkung.

**[0093]** Besonders geeignete Korrosionsschutzpigmente sind Eisenglimmer, Ruß und Graphit.

**[0094]** Entsprechend einer besonders bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird

der erfindungsgemäße Gegenstand in der Kraftfahrzeugindustrie, Elektro- und Elektronikindustrie, Maschinenbauindustrie, Luft- und Raumfahrt verwendet.

**[0095]** Zu nennen sind insbesondere Teile von Motoren und Getriebegehäusen, Instrumententafeln, Türen und Einzelteile hiervon, Lenkgetriebegehäuse, Radsterne für Motorräder, Drosselklappengehäuse, Aufnahmevorrichtungen für Fräser, Rotoren oder Verdrängergehäuse für Kompressoren, Siegelbacken für Verpackungsmaschinen, Teile für Steckerleisten und elektrische Verbinder, Lampenträger, Lampengehäuse, Rotorgehäuse von Helikoptern, und Gehäuse für elektrische Geräte.

### Patentansprüche

1. Gegenstand, enthaltend mindestens ein Metall oder Metalllegierung, dessen Oberfläche ganz oder teilweise eine Korrosionsschutzschicht aufweist, letztere erhältlich durch

a) Aufbringen einer wässrigen Korrosionsschutzlösung, hergestellt durch Mischen einer wässrigen Sollösung, enthaltend in wässriger kolloidaler Lösung nicht oberflächenmodifizierte Nanopartikel mindestens eines Kiesel sols und/oder Metalloxidsols, mit einer wässrigen Isocyanatlösung, enthaltend mindestens eine Isocyanatverbindung mit mindestens einer blockierten NCO-Gruppe; und  
b) anschließender Vortrocknung, Trocknung, Aushärtung und/oder Vernetzung der in Schritt a) aufgetragenen Schicht.

2. Gegenstand, enthaltend mindestens ein Metall oder Metalllegierung, dessen Oberfläche ganz oder teilweise

i. eine Korrosionsschutzschicht, diese erhältlich durch

a) Aufbringen einer wässrigen Korrosionsschutzlösung, hergestellt durch Mischen einer wässrigen Sollösung, enthaltend in wässriger kolloidaler Lösung nicht oberflächenmodifizierte Nanopartikel mindestens eines Kiesel sols und/oder Metalloxidsols, mit einer wässrigen Isocyanatlösung, enthaltend mindestens eine Isocyanatverbindung mit mindestens einer blockierten NCO-Gruppe; und  
b) anschließender Vortrocknung, Trocknung, Aushärtung und/oder Vernetzung der in Schritt a) aufgetragenen Schicht;

ii. und mindestens eine, auf der Korrosionsschutzschicht befindliche metallische oder nichtmetallische Schicht aufweist.

3. Gegenstand, enthaltend mindestens ein Metall oder Metalllegierung, dessen Oberfläche ganz oder teilweise

i. eine Korrosionsschutzschicht, diese erhältlich durch

a) Aufbringen einer wässrigen Korrosionsschutzlö-



sung, hergestellt durch Mischen einer wässrigen Sol-lösung, enthaltend in wässriger kolloidaler Lösung nicht oberflächenmodifizierte Nanopartikel mindestens eines Kiesel sols und/oder Metalloxidsols, mit einer wässrigen Isocyanatlösung, enthaltend mindestens eine Isocyanatverbindung mit mindestens einer blockierten NCO-Gruppe; und

b) anschließender Vortrocknung, Trocknung, Aushärtung und/oder Vernetzung der in Schritt a) aufgetragenen Schicht;

ii. und mindestens eine, zwischen dem Metall oder der Metalllegierung und der Korrosionsschutzschicht befindliche metallische oder nichtmetallische Schicht aufweist.

4. Gegenstand nach Anspruch 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, dass die auf der Korrosionsschutzschicht befindliche metallische Schicht eine außenstromlos abgeschiedene Schicht eines Metalls, insbesondere von Kupfer, Nickel und/oder Zinn, oder seiner Legierungen ist.

5. Gegenstand nach Anspruch 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, dass die auf der Korrosionsschutzschicht befindliche nichtmetallische Schicht durch Filmbildung und/oder Vernetzung einer Lösung oder Dispersion ist, die mindestens ein Polymer enthält.

6. Gegenstand nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Metall ein sperrschichtbildendes Metall, insbesondere ein Leichtmetall aus der Gruppe von Aluminium, Magnesium und Titan, ist.

7. Gegenstand nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Metalllegierung mindestens ein sperrschichtbildendes Metall, insbesondere ein Leichtmetall aus der Gruppe von Aluminium, Magnesium und Titan enthält, und besonders bevorzugt eine Knet-, Guß- oder Druckgusslegierung aus Magnesium oder Aluminium ist.

8. Gegenstand nach Anspruch 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, dass sich zwischen dem Metall bzw. der Metalllegierung und der Korrosionsschutzschicht eine Sperrschicht befindet, die mindestens ein Oxid des Metalls enthält.

9. Gegenstand nach einem der Ansprüche 6 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Sperrschicht erhaltlich ist durch ein außenstromloses, elektrolytisches und/oder plasmachemisches Verfahren.

10. Gegenstand nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass das Metall ausgewählt ist aus der Gruppe von Eisen, Zink, Zinn, Kupfer und Silber.

11. Gegenstand nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Metalllegierung

ausgewählt ist aus der Gruppe von Stahllegierungen und Zink-Druckgusslegierungen.

12. Gegenstand nach Anspruch 10 oder 11, dadurch gekennzeichnet, dass sich zwischen dem Metall bzw. der Metalllegierung und der Korrosionsschutzschicht eine Zwischenschicht befindet, die mindestens ein Oxid und/oder Phosphat des Metalls enthält.

13. Gegenstand nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Zwischenschicht erhaltlich ist durch ein elektrolytisches und/oder außenstromloses Verfahren.

14. Gegenstand nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Isocyanatverbindung keine selbstvernetzenden Eigenschaften aufweist.

15. Gegenstand nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Isocyanatlösung neben der Isocyanatverbindung keine weiteren filmbildenden und/oder vernetzungsfähigen Verbindungen enthält.

16. Gegenstand nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Isocyanatlösung eine wasserverdünnbare Polyurethandispersion ist, insbesondere mit einem Äquivalentgewicht zwischen 900 und 1.200 und einem theoretisch berechneten Gehalt an blockierten NCO-Gruppen zwischen 3 und 8%.

17. Gegenstand nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Isocyanatlösung einen pH-Wert zwischen 8 und 10 aufweist.

18. Gegenstand nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Isocyanatlösung einen nichtflüchtigen Anteil nach DIN EN ISO 3251 (1 g/1 h 105°C) zwischen 15 und 25% aufweist.

19. Gegenstand nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Isocyanatverbindung keine freien NCO-Gruppen aufweist.

20. Gegenstand nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Sol-lösung und/oder die Isocyanatlösung zusätzlich nichtmetallische Partikel, insbesondere mit einer Größe von weniger als 100 nm, enthält.

21. Gegenstand nach Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, dass die nichtmetallischen Partikel eine Härte von mehr als 1.500 HV aufweisen und insbesondere ausgewählt sind aus der Gruppe von Sili-

ziumcarbid, Korund, Diamant und Tetraborcarbid.

22. Gegenstand nach Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, dass die nichtmetallischen Partikel reibungsvermindernde Eigenschaften aufweisen und insbesondere ausgewählt sind aus der Gruppe der Fluorpolymere und von Polytetrafluorethylen, PFA, Molybdänsulfid, kubisches Bornitrid und Zinnsulfid.

23. Gegenstand nach Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, dass die nichtmetallischen Partikel eine photokatalytische Aktivität aufweisen und insbesondere aus Anatas sind.

24. Gegenstand nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Sollösung und/oder die Isocyanatlösung zusätzlich metallische Partikel enthält.

25. Gegenstand nach Anspruch 24, dadurch gekennzeichnet, dass die metallischen Partikel nicht aus Leichtmetall oder einer Leichtmetalllegierung sind, insbesondere eine Größe zwischen 0,5 und 1  $\mu\text{m}$  aufweisen und besonders bevorzugt Kupfer und/oder Silber enthalten.

26. Gegenstand nach Anspruch 24, dadurch gekennzeichnet, dass die Sollösung und/oder die Isocyanatlösung einen pH-Wert von mehr als 8 aufweist und dass die metallischen Partikel aus einem Leichtmetall oder einer Leichtmetalllegierung sind, insbesondere eine Größe zwischen 0,5 und 10  $\mu\text{m}$  aufweisen und besonders bevorzugt Magnesium und/oder Aluminium enthalten.

27. Gegenstand nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Sollösung und/oder die Isocyanatlösung zusätzlich einen wasserlöslichen Farbstoff enthält.

28. Gegenstand nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Sollösung und/oder die Isocyanatlösung zusätzlich ein Korrosionsschutzpigment, insbesondere mit physikalischer Korrosionsschutzwirkung, enthält.

29. Verwendung eines Gegenstandes nach einem der vorhergehenden Ansprüche in der Kraftfahrzeugindustrie, Elektro- und Elektronikindustrie, Maschinenbauindustrie, Luft- und Raumfahrt.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen